農業氣象、空氣污染與酸雨對農業生產影響及因應措施
研討會論文專輯　135-142，1996

酸雨對農耕土壤的影響

王銀波　劉黔蘭　宋昌勳
國立中興大學土壤環境科學系

內　容

摘要……136
英文摘要……136
酸雨的來源及定義……137
酸雨的概況……137
土壤緩衝酸雨的機制……138
酸雨對土壤的影響……139
引用文獻……140

酸雨對農耕土壤的影響

王銀波　劉黔蘭　宋昌勳
國立中興大學土壤環境科學系

摘　要

酸雨影響土壤系統的化學組成，其反應各案變異甚大，視酸雨的強度持續性及土壤性質而定。土壤因有機與無機膠體而具緩衝作用，其緩衝機制包含鋁緩衝、矽酸鹽礦物緩衝、陽離子交換、有機緩衝及如硝酸鹽吸收，硫酸鹽吸附等陰離子固定作用的效應。酸雨帶入酸的容量效應有交換酸度，交換性鹽基含量及吸附硫酸鹽容量等。其強度效應則如增加土壤溶液中化學組成與強酸結合陰離子濃度，包括pH、鋁的移動及土壤溶液中鹼的流失，可能轉致排水的酸化。

關鍵字：酸雨、酸中和容量。

Effects of Acidic Deposition on Agricultural Soil

Yin-Po Wang, Chyan-Lan Liu and Chan-Uxin Song, (National Chung- Hsing University)

Abstract: Acidic deposition affects the chemical composition of the soil system. Responses of individual systems will be highly variable, depending on the intensity and duration of deposition and the properties of the soil. Buffering mechanisms considered include aluminum buffering, silicate mineral buffering, cation exchange, organic buffering and the effect of anion immobilization processes such as nitrate uptake and sulfate adsorption. The effect of acidic input on capacity factor such as exchange acidity, exchangeable base content, and sulfate adsorption capacity are considered. Particular attention is paid to intensity effects, such as effect of increased concentration of anion associated with strong acids on the chemical composition of soil solution. These include pH、aluminum mobilization, and loss of alkalinity in soil solution, which in turn may result in acidification of drainage waters.

Key words: Acidic deposition, Acid-neutralizing capacity (ANC),

酸雨的來源及定義

酸雨的來源是大氣中有酸性物質的存在，這些酸性物質中主要有硫酸、硝酸、鹽酸、有機酸等。在不同的地區、氣候條件之下各種酸性物質之間的比例不同，降水酸化形成酸雨是很複雜的物理化學過程。其反應最終的主要結果是將二氧化硫和氮氧化物形成硫酸和硝酸，使雨水酸化成為酸雨。這些酸性物質主要來自石化燃料的燃燒過程和汽車、煤及油燃燒所排放出的。降水中酸性的大小，稱為酸度，一般用水溶液中氫離子濃度的對數負值來表示，即所謂pH值，即$pH=-log[H^+]$。潔淨之雨水中溶入二氧化碳，達飽和時其pH值為5.65(25℃)，這時CO_2在空氣中的濃度約為316ppm。它的解離方程式如下：

$CO_2+H_2O \rightarrow H2CO_3$　　$K=10^{-1.46}$

$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^-+H^+$　　$K1=10^{-6.35}$

$[H+][HCO_3^-] = 10^{-7.81} \times 3.16 \times 10^{-4}$

$= 10^{-11.31}$

假設水分解的$[H^+]$忽略不計，則可得

$[H+]=[HCO3^-]$，

即$[H^+]=(10^{-11.31})^{1/2}=10\text{-}5.65$

$pH=-log[10^{-5.65}]=5.65$

也就是說降水中溶入了二氧化碳其pH值會下降至5.65，因此早先把pH 值在5.65以下的雨水稱為酸雨，然而還需考慮地理環境及季節變化造成降水中的一些鹼性離子(如K^+、Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH^{4+}、H^+)和酸性離子(如SO_4^{2-}、NO_3^-、Cl^-、$R\text{-}COO^-$、SO_3^-、PO_43^-、CO_3^{2-})的濃度發生變化，使雨水的自然背景值介於4.9～6.5之間，故取pH 5.0為受人為污染的臨界值(孫岩章, 1980; U.S. National Research Council, 1983)。

酸雨的形成，是因為空氣中的污染物質，如氮、硫氧化物，經複雜的光學反應後，與水凝結成酸性的雨滴，再降到地面上來，這些污染物質的來源，包括人為因素（如石化燃料的燃燒、汽車排放廢氣等）和自然環境的產生（如植物之新陳代謝），因此在工業發達、人口密集的工業區或都市，均可能因污染嚴重而導致雨水pH值的偏低。因此，林口火力發電廠遂成為桃園降酸雨，損害農作物的主因之一。當大氣中的SO_2、NO_2、HCl、HF等酸性物質與雨水、霧、露等沈降到地面時容易對動物、植物造成傷害並酸化土壤。酸降的作用經由生態系的運轉過程對生態系中的森林、湖泊、土壤、水質都會造成影響。直接或間接的影響農林漁牧之生產力,對永續農業造成傷害。酸雨的形成常常是空氣中存在有許多的污染物如NOx、PAN、O_3、SO_4^{2-}、F^- 等等，故考慮酸雨對動物及植物的影響的同時也須考慮空氣污染物對動物及植物的影響。酸雨會造成水質及湖泊酸化，使水中的重金屬如鉛、鋅、鋁等濃度上升造成浮游性微生物的死亡，藻類、小動物及大型生物相繼死亡，最後形成死湖。酸雨對土壤的主要影響是酸雨落入土壤中會發生物理及化學變化而酸化土壤，置換出養份離子如鈣、鎂、鉀等，使土壤液中的重金屬如鎘、汞、鉛、鎳及有毒物質如鋁、錳等在土壤液中濃度上升，進而毒害植物及菌根菌，影響土壤之生態環境，降低土壤生產力。酸雨直接落在植物上會破壞葉片組織，使葉片呈褐色斑點，黃白化，影響植物的生長，造成植物枯死。

酸雨的概況

世界各國對酸雨及其影響研究頗多(Alan, 1988)，在歐洲，美國等地已造成農業、森林、湖泊等受影響。

台灣地區的報告(陳淨修,1993)台灣酸雨發生的頻率約為70%，雨水致酸之主要為硫酸，次為硝酸。

臺灣省林業試驗所對臺北市植物園定點收集每場降雨資料並加以化驗。在過去十年(1981～1990)701 場降雨，雨水pH值的範圍介於3.15至7.66，平均值為4.47，其中有522 場雨水的pH值小於5.65，也就是植物園附近的雨水75% 有酸化的現象。總沉降量方面，硝酸根有逐年增加之趨勢，在最近

幾年才偵測到氟離子，且濃度增加的速度也相當快。由離子比率分析得知鈉離子及鈣離子對陽離子的貢獻最大，陰離子則爲硫酸根(55.5%)。鈣離子、鎂離子、鈉離子、鉀離子、氯離子及pH值之月平均值呈季節性之變化，連日豪雨pH有愈降愈酸之趨勢。至於pH值則是所有離子的綜合效應，不會特別受到某一離子之影響，而與鹼度以某一關係存在。

土壤緩衝酸雨的機制

土壤爲地球表面的疏鬆物質，包括固、液、氣三相，支持植物生長，供應生物生長所需養份，其固相部分由無機及有機的膠體所組成，使土壤在自然界具緩衝作用。Ulrich(1980)指出土壤對H^+之緩衝能力可依pH值劃分成五種範圍：(1) pH 6.2～8.6 碳酸鈣緩衝範圍。(2) pH 5.0～6.2 矽酸礦物緩衝範圍。(3) pH 4.2～5.0 陽離子交換緩衝範圍。(4) pH 3.0～4.2 鋁之緩衝範圍。(5) pH 3.0～3.5 鐵之緩衝範圍。此乃一般的劃分，其中重疊部分係因土壤而異。茲將土壤之緩衝機制說明如下：

A.鋁緩衝

最常見者爲氫氧化鋁，其反應可以下式描述：

$$3H^+ + Al(OH)_3 \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$$

當平衡時，$K^0=(Al^{3+})/(H^+)^3$，平衡常數Log K^0，就水鋁氧(gibbsite)言爲8.04，無定形氫氧化鋁爲9.66，此二型式鋁化物之鋁活度對pH作圖可知水鋁氧系統之緩衝pH值約爲4.0而無定形氫氧化鋁則爲4.5。

鋁矽酸鹽類亦能產生Al^{3+}，如伊來石造成pH緩衝與氫氧化鋁相似，而高嶺石可能造成更低的pH。鋁矽酸鹽類礦物含鹽基陽離子，這些礦物風化可緩衝pH。例如含鈣的鋁矽酸鹽礦物 $CaAl_2SiO_8 + 8H^+ = Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 2H_2SO_4$ 風化時,每二摩爾的Al^{3+}釋出一摩爾Ca^{2+}，鈣可因酸雨淋洗而移去。

B.陽離子交換緩衝

Ulrich建議pH 4.2-5.0 爲離子交換緩衝區，當一土壤以非緩衝溶液測該土壤pH值時之陽離子交換容量(CEC)可計算鈣鎂飽和度，若用pH 7.0標準法測CEC則包含可變電荷。陽離子A^{a+}及B^{b+}與交換者X之離子交換式如下(括號表活度)：

$$bA^{a+} + BX = aB^{b+} + AX ,$$

$$K_s \frac{(A^{a+})^b}{(B^{b+})^a} = \frac{(AX)^b}{(BX)^a}$$

簡例如鈣(Ca^{2+})與氫(H^+)交換

$$Ks \frac{(Ca^{2+})}{(H^+)^2} = \frac{(CaX)}{(HX)^2}$$

另例如鈣(Ca^{2+})與鋁(Al^{3+})交換

$$K_p \frac{(Al^{3+})^2}{(Ca^{2+})^3} = \frac{(AlX)^2}{(CaX)^3}$$

C.陰離子固定的緩衝

酸雨常含NO_3^-、SO_4^-、Cl^-等強酸及Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+等陽離子，陰離子可與陽離子形成中性鹽類。植物或土壤因陰離子吸附之化學過程造成固定作用，例如雨水中的NO_3^-進入土壤，可能被植物吸收，但若其吸收的NO_3^-使陽離子電荷不平衡時，將釋出OH^-或(HCO_3^-)而保持電荷平衡，中和土壤溶液。SO_4^{2-}有類似情形，但因植物需硫量少於氮故較不重要，微生物之作用較顯著，在還原狀態下，硫酸根會被微生物還原成H_2S或硫化物。

D.有機的緩衝

有機膠體具有高電荷密度有大CEC，係因羧基或酚基解離而產生，有機酸之溶解在森林土壤尤爲重要，森林土有機層下之土壤pH 值常低於3.5，即H^+超過300 μ mol/L，需要大量的陰離子來中和。

十二種台灣土壤吸附酸雨的H^+能力佔

總加入酸量的46～100%(劉等, 1992a)，這些土壤對酸雨酸化的緩衝容量範圍自1.88到82.92 cmol H^+(kg soil,pH)$^{-1}$ (洪等, 1992)與土壤的pH值、陽離子交換容量(CEC)、鹽基飽和度(BS%)、有機質(OM%)、碳酸鈣($CaCO_3$)，母質及質地有關。其中鹽基飽和度，土壤CEC，pH值，OM含量和非結晶性礦物是短期控制氫緩衝容量之重要因素，而礦物風化則是長期控制氫緩衝容量之重要因素。酸雨對礦物風化的影響可分成兩大因素:一是可風化礦物的含量及其組成份，二是滲漏水接觸礦物表面的機率。酸雨對土壤礦物風化程度受酸雨由上往下滲流的模式及酸雨停留於土壤間隙的時間等因素影響。

劉文徹等(1992a)指出台灣主要土壤對H^+的緩衝過程可分成四個範圍：(1)碳酸鈣的緩衝範圍，H^+的消耗是由於$CaCO_3$的溶解或碳酸緩衝系統，這些土壤包括了粘板岩石灰性沖積土，砂頁岩粘板岩混合石灰性沖積土，砂頁岩石灰性沖積土及片岩沖積土混合區。(2)矽酸礦物風化及碳酸鈣溶解之綜合緩衝範圍，H^+的消耗係由於矽酸礦物的風化或碳酸緩衝系統，這些土類包括有砂頁岩粘板岩混合非石灰性沖積土，砂頁岩黃壤，安山岩黑色土。(3)陽離子交換和矽酸鹽礦物風化的綜合緩衝範圍，H^+的消耗是因爲矽酸礦物中Al-hydroxyl polymers 的溶解及 polymeric Al-hydroxyl cations 的形成，這些Al-hydroxyl polymers再取代土壤顆粒表面的鈣和鎂，這些土類包括了砂頁岩暗色崩積土、粘板岩非石灰性沖積土及砂頁岩非石灰性沖積土。(4)鋁的緩衝範圍，H^+的消耗是由於Al^{3+}自polymeric Al compounds中釋放。這段緩衝範圍的緩衝容量最高。土類包括有砂頁岩幼黃壤及洪積母質紅壤。

pH值小於5.0之酸性土壤對酸的敏感性低，係因大部分的陽離子可交換位置已被H所佔；具高pH的石灰性土壤對酸的抵抗力亦高，此乃這些土壤具高的H緩衝容量；pH值6.0左右的非石灰性土壤最容易受酸雨的酸化。

酸雨對土壤的影響

用容量及強度的觀念評估酸雨對土壤的影響是很有用的，茲說明如下：

一.酸雨的容量效應

考慮整個量的影響，如每年H進入土壤量或酸雨導致鹽基損失量，可由交換酸度、交換性鹽基、陽離子交換容量及鹽基飽和度、吸硫酸根容量四項說明。

交換性酸可由測定酸度來決定氫及鋁，如用$BaCl_2$-TEA(pH8.2) 或中性KCl 爲萃取劑，前項包括該緩衝pH的潛在交換酸度，後者僅爲該土壤pH可釋出的酸度。無或低pH依賴性電荷量的酸性土此二值可能很近似；pH依賴或可變電荷佔優勢的土壤則差異大。例如某土壤系深0.3公尺，陽離子交容量(CEC)爲 15cmol (+)/kg ，容積密度爲1.11 g/cm^3，CEC由20%交換性鹽基及80%交換酸所組成，假設爲固定電荷，則緩衝或未緩衝測定得類似結果，此系統每平方公尺含約40mol(+) 交換酸度及10mol(+)交換性鹽基，若年降酸雨1公尺H 濃度63 μ mol/L (pH4.2)，乾降與溼降等量，則年約降0.125 mol H^+/M^2。

交換性鹽基因酸雨而損失，以離子交換曲線及Ca^{2+}-Al^{3+} 等溫交換估計大多數土壤pH範圍內Al移動超過鹽基飽和度的15%，上例中交換性鹽基爲10 mol(+)/M^2，完全被酸雨取代需80年，把20%鹽基飽和度降爲15%需20年，降爲10%需40年。

CEC爲單位重量土壤中有效負電荷總量(cmol/kg)。傳統以緩衝系統如pH 7.0或8.2測定，包括pH依賴性(可變的)電荷及非pH依賴性(永久的)電荷。鹽基飽和度爲一比率即電荷中交換性鹽基(鉀、鈉、鈣、鎂)佔的百分率。CEC尚包括鋁及氫。高CEC並不表示具高酸容量。

吸硫酸根容量亦具緩衝效果，30 公分

B層土壤因吸硫帶入0.16至0.64 mol H_2SO_4/M^2(0.32至1.32 mol H^+ /M^2)，約爲前例中2.5至10年帶入量。

二.酸雨的強度效應

考慮pH或土壤溶液中各組成之濃度，由鹽類濃度、鋁離子移動、pH效應三項說明。

土壤溶液組成隨外來強度變化甚速，如土壤SO_4^{2-}濃度即因施入量，土壤吸附特性而異，且因系統中硫循環及蒸散等因子而變。一般土壤因酸雨致土壤溶液SO_4^{2-}濃度在100至200 μ mol/L範圍，有些因雨中SO_4^{2-}高而有630 μ mol/L者，系統中有SO_4^{2-}負電荷將全被鹽基陽離子所平衡，主要爲Ca^{2+}、Mg^{2+}，致使淋洗液中硫酸鹽類濃度增加，造成鹽基流失。

酸雨帶來的SO_4^{2-}、NO_3^-若無法與鹽基陽離子平衡，在排水良好的礦質土中，將與H^+或各種鋁Al^{3+}、$Al(OH)^{2+}$、$Al(OH)^{2+}$平衡，可能導致鋁毒害。在低交換性鹽基土壤中，顯著的鋁移動可能增加酸雨的強度。

pH是最常見的土壤測定參數，但因測法不同有不同的測值，使研判困難。一比二土水懸垂液之pH低於一比五者，田間土之pH較上述有差，降雨、蒸散、鹽類移去否均影響測值，常用0.01M $CaCl_2$即因應而生，其測值比以水測得者爲低，較可反映交換體鈣、鎂飽和情形.因土壤具前述的緩衝作用，很難評估酸雨對土壤反應的效應，即因土壤具緩衝作用使酸雨造成土壤pH變化很小。

利用各種滲漏計收集淋洗液測其pH爲另一有用的技術。淋洗液的pH與土壤pH不同。土壤中二氧化碳分壓較大氣爲高，可形成鹽基性碳酸鹽類(HCO_3^-)而影響酸中和容量(acid-neutralizing capacity, ANC)。土壤中二氧化碳量隨時間變化量很大，淋洗液的ANC變化亦大，因酸雨導致各種鋁的移動及H增加將會降低ANC。ANC的變動在-25至+25 μ mol/L範圍可能因二氧化碳分壓的改變所造成，可由淋洗液pH改變看出來。若超出此範圍則對淋洗液pH影響相對地變小。因系統的複雜性很難以淋洗液pH估計酸雨的影響。

由以上說明可知土壤與酸雨的關係很複雜，觀察不同的系統有不同的效應，雖有一些試驗假說架構，但未來應有更精緻的研究以改善我們對酸雨效應的瞭解。

引用文獻

洪佳章等。1992。台灣農用土壤緩衝酸雨潛力之評估。台灣糖業研究所研究彙報138:11-19。

孫岩章、吳瑞鈺。1980。台灣地區的酸雨。科學發展月刊第八卷第五期。

康敏捷等。1994。模擬酸雨對台灣中部極育土陽離子淋溶的影響。台灣地區空氣污染與農業氣象對作物生產影響研究會專輯。p217。

陳淨修。1993。台灣地區酸雨防治策略。台灣地區空氣污染與農業氣象對農業生產影響研討會專輯。中華農業氣象學會。

劉文徹。1989。酸雨對土壤之影響。第一屆土壤污染防治研討會論文輯集。p.56-72。國立中興大學土壤學系。

劉文徹等。1992a。台灣農用土壤緩衝酸雨之機制。台灣糖業研究所研究彙報137: 23-31。

劉文徹、洪佳章。1992b。台灣土壤對酸雨之敏感性。第二屆土壤污染防治研討會論文輯集。p.29-44。

謝兆申、王明果。1988。台灣土壤。國立中興大學土壤調查中心。

Alan Wellburn. 1988. Air Pollution and Acid Rain:The Biological Impact. Longman Scientific * Technical , England.

Bartlett, R.I., D.S. Ross and F.R. Magdoff. 1987. Simple kinetic fractionation of reactive aluminum in soil solution. Soil Sci. Soc. Am. J. 51:1479-1482.

Bloom, P.R. and M.S. Erich. 1987. Effect of solution composition on the rate and mechanism of gibbsite dissolution in acid solutions. Soil Sci. Soc. Am. J. 51: 1131-1136.

Chen, C.T., B.J. Wang, H.C. Hsu and J.J. Hung. 1994. Rain and lake waters in Taiwan: composition and acidity. TAO 5(4):573-584.

Chen, J.S. and C.S. Chen. 1994. Acidic precipitation in Taiwan area. Proceedings of the 7th IUAPPA Regional Conference on Air Pollution and Wastes Issues. Vol. II. 203-209.

Craker, L.E. and P.F. Pratt. 1961. Methods of analysis for soils, plants, and waters. P. 35. Division of agri. Sci., Univ. of Cail.

Cronan, C.S. and C.L. Schofieid. 1979, Aluminum leaching response to acid precipitation: Effects on high-elevation watersheds in the Northeast. Science 204: 304-306.

Frenkel, H., C. Amrhein and J.J. Jurinak. 1983. The effect of exchangeable cations on soil mineral weathering. Soil Sci. Soc. Am. J. 47:649-653.

Johnson, N.Y., C.T. Driscoll, J.S. Eaton, G.E. Likens and W.H. McDowell. 1981. "Acid rain" dissolved aluminum and chemical weathering at the Hubbark Brook experimental forest, New Hampshire. Geochim. Cosmochim. Acta. 45:1421-1437.

Kennedy, I.R. 1986. Acid Soil and Acid Rain. Research Studies Press Ltd.

King, H.B. and L.S. Huang. 1983. Effect of precipitation on forest ecosystems. Quar. J. Chi. For. 16(1):79-89.

King, H.B. and S.C. Chi. 1991. An preliminary investigation of acid precipitation in Taiwan No.2. The effects of acid precipitation on forests. EPA Executive Yuan.

Liu, W.C., J.J. Hung and C.H. Chang. 1993. Effects of acid rain on Cadmiumcontaminated soil from Ruchu,Taoyuan County, Taiwan. Rept. Taiwan Sugar Res. Inst. 141:1-14.

Malcolm Cresser, Ken Killham and Tony Edwards. 1993. Soil Chemistry and its applications. Cambridge University Press.

McBride, M.B. 1994. Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press.

Norton, S.S., S.E. Lindborg and A.L. Page. 1988. Acid Precipitation. Vol.4. Soil Aquatic Process and Lake Acidification. Springer-verlag.

Reuss, J.O. and D.W. Johnson. 1985. Effect of soil processes on the acidification of water by acid deposition. J. Environ. Qual. 14:26-31.

Reuss, J.O., and D.W. Johnson. 1986. Acid Deposition and the Acidification of Soils and Waters. Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg Tokyo.

Ugolini, F.C. and R.S. Sletten. 1991. The role of proton donors in pedogenesis as revealed by soil solution studies. Soil Sci. 151:59-75.

Ulrich, B. 1980. The production and consumption of hydrogen ions in the ecosphere. p. 225-282. In Hutchinson and Havas (eds.). Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems. Plenum Press, New York.

U.S. National Research Council 1983 Acid

Deposition National Academy Press Washington D.C. 719 pp.